

CLIPPEDIMAGE= JP405290840A

PAT-NO: JP405290840A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05290840 A

TITLE: ALKALINE STORAGE BATTERY

PUBN-DATE: November 5, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUDA, HIROMU

OTA, KAZUHIRO

KIMURA, TADAO

KOMORI, KATSUNORI

TOYOGUCHI, YOSHINORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP04085196

APPL-DATE: April 7, 1992

INT-CL (IPC): H01M004/52

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase a charge-receiving rate at high temperature in a positive electrode, through using additive material having less pollution, by adding calcium fluoride to the positive electrode composed of nickel hydroxide.

CONSTITUTION: Calcium fluoride is added to a positive electrode 3, composed of nickel hydroxide, provided via a negative electrode 2 and a separator 1. This can improve a charge receiving ratio at high temperature in the positive electrode 3 composed of nickel hydroxide by adding material having less pollution. Consequently an alkali storage battery, having large discharge capacity, can be obtained even when charging is made at high temperature.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1993-389839  
DERWENT-WEEK: 199349  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alkali storage battery improving high temp. charging efficiency - has cathode capable of charging and discharging, nickel hydroxide anode, alkali electrolyte soln. and anode with calcium fluoride additive NoAbstract

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD[MATU]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0085196 (April 7, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05290840 A	November 5, 1993	N/A	004	H01M 004/52

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP05290840A	N/A	1992JP-0085196	April 7, 1992

INT-CL (IPC): H01M004/52

ABSTRACTED-PUB-NO: JP05290840A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS:

ALKALI STORAGE BATTERY IMPROVE HIGH TEMPERATURE CHARGE EFFICIENCY  
CATHODE  
CAPABLE CHARGE DISCHARGE NICKEL HYDROXIDE ANODE ALKALI ELECTROLYTI C  
SOLUTION  
ANODE CALCIUM FLUORIDE ADDITIVE NOABSTRACT

CaF

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B4; L03-E01C;

EPI-CODES: X16-B01A; X16-E01C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-173351

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-301144

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-290840

(43)公開日 平成5年(1993)11月5日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/52

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-85196

(22)出願日 平成4年(1992)4月7日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 松田 宏夢

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 太田 和宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 木村 忠雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池

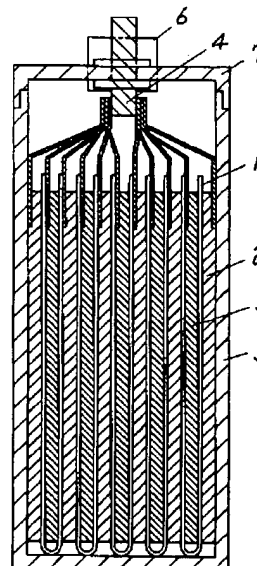
(57)【要約】

【目的】 公害の少ない材料の添加により水酸化ニッケル正極の高温での充電受け入れ性を向上させたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【構成】 水酸化ニッケルよりなる正極3中にふっ化カルシウムを添加する。

【効果】 高温での充電時の副反応である酸素発生反応の過電圧を増加させて、正極の充電受け入れを容易にする。その結果、高温で充電した電池でも大きな放電容量が得られる。

1 セパレータ  
2 負極  
3 正極



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セパレータを介して対向する充放電可能な負極と、水酸化ニッケルよりなる正極と、アルカリ電溶液を主体として構成され、ふっ化カルシウムを添加した前記正極を備えたアルカリ蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

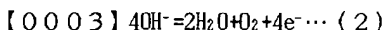
【産業上の利用分野】本発明はアルカリ蓄電池に関し、特に高温充電特性を向上した正極活物質に水酸化ニッケルを用いるアルカリ蓄電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、正極に水酸化ニッケル、負極に水素吸蔵合金、電解質にアルカリ水溶液を用いた密閉形ニッケル水素蓄電池やニッケルカドミウム蓄電池、ニッケル亜鉛蓄電池が、高エネルギー密度を達成できるとして注目を集めている。この電池での正極での充電機構は式(1)のように進む。放電反応はこの逆である。 $e^-$ は電子である。



しかし、充電時には上記反応だけでなく副反応式(2) 20 が起こる。



そこで、正極での式(2)の副反応に対しては、密閉形ニッケル水素蓄電池では発生した酸素ガスを負極に導いて、式(3)のように水にする方法が用いられ、 $\text{O}_2 + 4\text{MH} = \text{M} + 2\text{H}_2\text{O} \cdots (3)$

密閉を保っている。ここでMは水素吸蔵合金を、MHは水素を吸蔵した水素吸蔵合金を表す。

【0004】この式(2)で示される副反応は、高温たとえば45℃以上では正極の充電反応である式(1) 30 に較べ優勢的に起こり、正極の充填容量の150%の電気量で充電しても、正極は50%程度しか充電されていなかった(この正極理論容量に対する充電された割合を充電受け入れ率と呼ぶ)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】この高温での充電受け入れ率を改良するため種々の改良がなされているが、最も効果的なのは正極中に水酸化カドミウムや水酸化カルシウムを添加することである。しかしこの場合でも45℃での充電では正極は水酸化カドミウムを用いた場合で 40 80%程度、水酸化カルシウムでは70%程度にしか充電されなかった。しかもカドミウムは公害物質であることより、使用することは好ましくないの言うまでもない。

【0006】本発明はこのような課題を解決するもので、公害の少ない材料の添加により水酸化ニッケル正極の高温での充電受け入れ率を向上し、高温で充電された場合でも、大きな放電容量が得られるアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため本発明のアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケルよりなる正極、電解質にアルカリ水溶液を用いるアルカリ蓄電池において、正極中にふっ化カルシウムを添加したものである。

## 【0008】

【作用】式(2)で示される酸素発生副反応は、高温になると正極表面、特に水酸化ニッケル表面での酸素過電圧の低下によるものと考えている。従来水酸化カドミウムや水酸化カルシウムの正極中への添加は、これら水酸化物が一部正極中に含まれる電解液中に溶解し、金属イオンが水酸化ニッケル表面で酸素過電圧を増大させていると考えた。そこで金属イオンのこのような効果を他のマイナスイオンも持つのではと推定し種々のカルシウム塩を検討した結果、ふっ化カルシウムが優れた効果を示すことを見つけた。カルシウムイオンの他にふっ素イオンも酸素過電圧の増加に寄与しているものと考えられる。酸素過電圧が増加したため充電受け入れ率が向上した。その結果、高温で充電した場合でも、大きな放電容量が得られた。

## 【0009】

【実施例】以下本発明の実施例のアルカリ蓄電池を図面を参照して説明する。

【0010】(実施例1)水酸化ニッケルと金属コバルトと水酸化コバルトとふっ化カルシウムを重量比で100:7:5:2.5に秤量した粉末を良く混合した後、混合粉末20gに水を添加しペースト状にした。横60mm縦81mm重量3.1gの発泡ニッケル中に、このペーストを充填し乾燥後、厚み1.74mmに圧縮し正極板とした。正極板の角にリードとしてのニッケル板をスポット溶接した。金属コバルトは放電リザーブの確保に寄与し、水酸化コバルトは20℃での充電効率の改良に寄与する。しかし45℃のような高温では効果は少ない。

【0011】この時正極板1枚の理論容量は5.05Ahである。試験用電池にはこの正極板を5枚用いた。

【0012】負極として水素吸蔵合金を用いた。水素吸蔵合金としてランタン含量10%のミッシュメタル(Mm)を用いたMmNi<sub>3.55</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.75</sub>を用い、この合金19.4gに同様に水を加えてペーストとした。横60mm縦81mm重量3.1gの発泡ニッケル中に、このペーストを充填し乾燥後、厚み1.20mmに圧縮し負極板とした。負極板の角にリードとしてのニッケル板をスポット溶接した。この時負極板1枚の理論容量は5.63Ahである。試験用電池にはこの負極板を6枚用いた。

【0013】図1のようにスルホン化処理を行ったポリプロピレン不織布セパレータ1を介して、負極2、正極3の順に外側に負極2がくるように配置した。負極2のリードをニッケル製負極端子4に、正極3のリードを 50 ニッケル製正極端子(図示していない)にスポット溶接

した。これらの極板群を厚み3mmのアリロニトリルスチレン樹脂からなる縦108mm、横69mm、幅18mmのケース5に入れた。比重1.3の水酸化カリウム水溶液を電解質として54cc加えた。

【0014】2気圧で作動する安全弁6を取り付けたアリロニトリルスチレン樹脂からなる封口板7をケースにエポキシ樹脂で接着した。その後正極端子、負極端子4を封口板にオーリングを介して圧接固定し、密閉電池とした。この実施例の電池をAとする。

【0015】従来例として、ふっ化カルシウムの代わりに同じ重量比で水酸化カドミウムを添加した電池をB、水酸化カルシウムを添加した電池をCとする。したがって、AからCの電池は同じ正極論理充填容量を持つ。

【0016】AからCの電池を45℃で10時間率つまり2.53Aで15時間充電し、20℃で5時間率5.06Aで端子間電圧が1Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。

【0017】10サイクル後の放電容量と、これを正極の論理充填容量で除した充電受け入れ率を、(表1)に示す。これより、ふっ化カルシウムを正極中に添加した

【0018】

【表1】

電池	充電受け入れ率	放電容量
A	84%	21.2 Ah
B	79%	19.9 Ah
C	68%	17.2 Ah

【0019】充電受け入れ率が向上し、放電容量が増加することがわかる。

(実施例2) 添加するふっ化カルシウム量を検討した。

【0020】水酸化ニッケルと金属コバルトと水酸化コバルトとふっ化カルシウムを重量比で100:7:5:Xとし、X=0, 0.5, 1.0, 2.5, 5, 10, 20, 30で秤量した粉末を良く混合した後、混合粉末20gに水を添加しペースト状にした。これらのペーストを用いて実施例1と同様に正極板を作り、同じ負極を用いて電池を作った。

【0021】実施例1と同様の試験を行い、各ふっ化カ

ルシウム添加量での充電受け入れ率を求めた。結果を(表2)に示す。これより充電受け入れ率は、重量比で水酸化ニッケル100に対して0.5で十分な改善効果が出る事がわかった。

【0022】ふっ化カルシウム0.5の値は、水酸化カドミウムを用いたときと同じになるが、公害の観点よりふっ化カルシウムの方が好ましい。ふっ化カルシウム量を多くすると、充電受け入れ率は良くなるが、重量当りの充電された電気量でみるとふっ化カルシウム添加量Xの値が0の時の充電受け入れ率からみて、Xを30以上にすると充電された電気量は低下することになり好ましくない。

【0023】

【表2】

X	充電受け入れ率	放電容量
0	48%	12.4 Ah
0.5	79%	20.3 Ah
1	83%	21.2 Ah
2.5	84%	21.2 Ah
5	86%	21.2 Ah
10	88%	20.8 Ah
20	89%	19.5 Ah
30	89%	18.1 Ah

【0024】

【発明の効果】以上の実施例の説明により明らかなように本発明のアルカリ蓄電池によれば、公害の少ないふっ化カルシウムを正極中に添加することにより、アルカリ蓄電池に用いる水酸化ニッケル正極の高温での充電特性を改良し、アルカリ蓄電池の高温での充電効率を向上できるようになる。

【図面の簡単な説明】

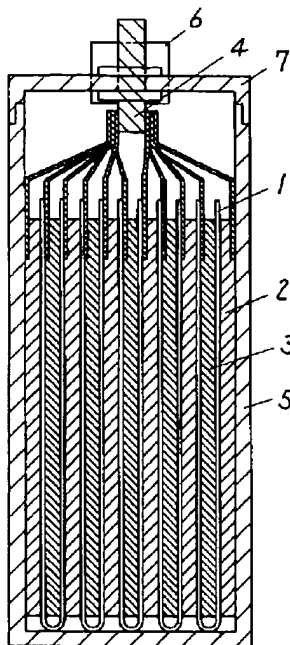
【図1】本発明の実施例のアルカリ蓄電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 セパレータ
- 2 負極
- 3 正極

【図1】

- 1 セパレータ  
2 負極  
3 正極



フロントページの続き

(72)発明者 児守 克典  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 吉徳  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内